

#4



Servicio Autónomo de la
propiedad intelectual

SOLICITUD DE PATENTE

7988-P-1288

No. DE LA SOLICITUD - FECHA Y HORA

Lugar de Presentación y Conversión

FOLIO Nº

FOLIO Nº

FOLIO Nº

FIRMA DEL FUNCIONARIO RECEPTOR

TIPO DE PATENTE: Invención

☒ INVENCIÓN:☐ DISEÑO INDUSTRIAL:

IDENTIFICACION:

PETICIONARIO(S), NACIONALIDAD(ES), Y DOMICILIO(S)

THE DOW CHEMICAL COMPANY

País de Nacionalidad: Estados Unidos de América

Domicilio: Midland, Michigan,
Estados Unidos de América

INVENTOR(ES), NACIONALIDAD(ES), Y DOMICILIO(S)

Alexander Vogel; Domicilio: Houston Texas, Estados Unidos de América; Nacionalidad: nacional de Dinamarca

APODERADO(S) Y DOMICILIO(S)

Laura Rada, mayor de edad, venezolano(a), abogado, soltero(a), de este domicilio, titular de la Cédula de Identidad

No. 6.192.152, (BENTATA ABOGADOS, Torre Las Mercedes, piso 2, Chuao, Apartado Postal 67.348, Caracas 1061-A)

Nº AGENTE

Cancelada según recibo

PODER Nº

ANEXO A:

2468

Nº 337487

de fecha: 18-10-01

Servicio Autónomo de la

Propiedad Intelectual
(S.A.P.I.)

DESCRIPCION:

TITULO TECNICO DE LA INVENCIÓN O CREACIÓN:

SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS CON DIENO Y COMPOSICIONES DE
CATALIZADORES SOPORTADOS

RECAUDOS ANEXOS (EN ORIGINAL O COPIA CERTIFICADA)

TIMBRES FISCALES

ACTA ULTIMA ASAMBLEA

PODER

DECLARACION INVENTOR

CESION

FICHAS

MEMORIA, REIVINDICACIONES Y DIBUJOS

RESUMEN

FORMULARIO DE PUBLICACIONES

TITULO

LIBRO DE REGISTRO

CERTIFICADO PRIORIDAD

LETRAS PATENTES EXTRANJERAS

10 FACSIMILES 8 X 10 Cms.

REGISTRO MERCANTIL

PRIORIDAD EXTRANJERA:

PAIS: Estados Unidos de América

No. 60/241,969

FECHA DE PRESENTACION: 20/10/2000

SE HACE CONSTAR QUE EL INVENTOR DEL OBJETO DE LA
PRESENTE SOLICITUD, LO QUE REALMENTE Y QUE LA MISMA
NO HA SIDO UTILIZADA EN NINGUN CASO EN VENEZUELA

CARACAS, 17 DE Octubre DE 2001

FIRMA DEL SOLICITANTE

ORIGINAL: EXPEDIENTE



Servicio Autónomo de la
propiedad intelectual

REPUBLICA DE VENEZUELA
MINISTERIO DE INDUSTRIA Y COMERCIO

7988-P-1288

TIPO DE PATENTE:

Invencción ☒

Diseño Industrial ☐

Ministerio de Industria y Comercio

SERVICIO AUTÓNOMO
DE LA PROPIEDAD
INTELLECTUAL
RECEPTORIA

FOLIO N°

2

(11) N° de publicación:

PAT 02200 (8 OCT 2001) PH 3:55

(21) Número de solicitud: N° 26487



(22) Fecha de presentación:

(73) Titular/es:

THE DOW CHEMICAL COMPANY

(30) Prioridad:

PAIS ORIGEN: Estados Unidos de América

N°: 60/241,969

FECHA: 20/10/2000

(72) Inventor/es:

Alexander Vogel; Domicilio: Houston Texas, Estados Unidos de América;
Nacionalidad: nacional de Dinamarca

(45) Fecha de anuncio de la concesión:

(74) Agente:

Laura Rada (BENTATA ABOGADOS, Torre Las Mercedes,
piso 2, Chuao, Apartado Postal 67.348, Caracas 1061-A)

(45) Fecha de la publicación del folleto de
patente:

(54) Título:

SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS CON DIENO Y COMPOSICIONES DE
CATALIZADORES SOPORTADOS

(57) Resumen y dibujo:

La presente invención se relaciona con soportes para catalizadores funcionalizados los cuales son de utilidad
en la formación de catalizadores de polimerización soportados.

ma

ANEXO FP - 01

7938-2-

SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS
CON DIENO Y COMPOSICIONES DE CATALIZADORES

SOPORTADOS

RESUMEN

La presente invención se relaciona con soportes para catalizadores funcionalizados los cuales son de utilidad en la formación de catalizadores soportados de polimerización, y de catalizadores soportados derivados de dichos soportes para catalizadores funcionalizados, así como los métodos para la preparación de dichos soportes para catalizadores funcionalizados y catalizadores soportados, y los procesos de polimerización que utilizan dichos catalizadores soportados. Los soportes para catalizadores funcionalizados comprenden un material de soporte particulado sólido que tiene enlazados químicamente una pluralidad de grupos ligando funcionalizados con dienos o alquinos conjugados o no conjugados; dicha composición es capaz de reaccionar con y de atar a un Grupo 3-10 o un complejo metálico de Lantánido catalíticamente activable.

SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS

CON DIENO Y COMPOSICIONES DE CATALIZADORES

SOPORTADOS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con soportes para catalizadores funcionalizados los cuales son de utilidad en la formación de catalizadores de polimerización soportados. Adicionalmente, la presente invención se relaciona con catalizadores soportados que pueden ser obtenidos utilizando dichos soportes para catalizadores funcionalizados; dichos catalizadores soportados son particularmente aplicables para ser utilizados en un proceso de polimerización donde al menos un monómero de olefina polimerizable se pone en contacto con el catalizador soportado bajo condiciones de polimerización para formar un producto polimérico. La presente invención además se relaciona con métodos para la preparación de dichos soportes para catalizadores funcionalizados y catalizadores soportados. La presente invención adicionalmente comprende procesos de polimerización que utilizan dichos catalizadores soportados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es del conocimiento previo en el arte la activación de los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta, particularmente aquellos catalizadores que comprenden complejos metálicos del Grupo 3-10 que contienen grupos ligando π -enlazados deslocalizados, por medio del uso de un activador. Generalmente en la ausencia de dicho compuesto activador, igualmente conocido como cocatalizador, se observa poca o ninguna actividad de polimerización. Una clase de activadores adecuados son los aluminóxanos, o los alquilaluminóxanos, los cuales generalmente se cree que son compuestos alquilaluminóxi oligoméricos o poliméricos, lo que incluye oligómeros cíclicos. En términos generales, dichos compuestos contienen, en promedio, aproximadamente 1,5 grupos alquilo por cada átomo de aluminio, y son preparados por medio de una reacción de compuestos de triálquilaluminio o mezclas de compuestos con agua (Reddy y colaboradores, *Prog. Poly. Sci.*, 1995, 20, 309-367). El producto resultante es, de hecho, una mezcla de diversos compuestos de aluminio sustituidos, lo que incluye:

especialmente, los compuestos de trialkilaluminio (resultado de la reacción incompleta del reactivo de inicio de trialkilaluminio o de la descomposición del alumoxano). La cantidad de dicho compuesto libre de trialkilaluminio en la mezcla generalmente varía entre 1 y 50 por ciento por peso del producto total. Ejemplos de alumoxanos incluyen el metil alumoxano (MAO), preparado por hidrólisis del trimetilaluminio, al igual que el metil alumoxano modificado (MMAO), preparado por hidrólisis de una mezcla de trimetilaluminio y triisobutil aluminio. Mientras que dichos activadores normalmente son solubles en hidrocarburos (cocatalizador homogéneo), se pueden preparar versiones soportadas fijando el alumoxano a un sustrato sólido particulado. El sílice que tiene alumoxano, particularmente metil alumoxano, enlazado químicamente al mismo, probablemente por reacción para formar un enlace silicio/oxígeno/aluminio, es igualmente bien conocido y se encuentra comercialmente disponible. Desventajosamente, dicho cocatalizador soportado heterogéneo no demuestra una eficiencia cocatalítica significativa, debido probablemente en parte a la naturaleza oligomérica y a la baja acidez Lewis del alumoxano.

Un tipo diferente de compuesto activador es una sal ácida Bronsted capaz de transferir un protón para formar un derivado catiónico u otro derivado catalíticamente activo de dicho complejo metálico del Grupo 3-10. Ejemplos de estas sales ácidas Bronsted son las sales protonadas de amonio, sulfonio o fosfonio capaces de transferir un ión de hidrógeno, reveladas en US-A-5.198.401, US-A-5.132.380, US-A-5.470.927, y US-A-5.153.157, al igual que las sales oxidantes tales como las sales de plomo, plata, carbonio, ferroceno y sililo, reveladas en las USP 5.350.723, 5.189.192 y 5.626.087. Los activadores de sales soportados o poli-iónicos revelados en la USP 5.427.991 son preparados enlazando químicamente una pluralidad de dichos aniones de sales a un componente núcleo. Desventajosamente, la activación de un complejo metálico neutral por medio de un mecanismo de transferencia de protones inevitablemente produce un producto secundario neutral, tal como una amina, el cual puede interferir con la actividad catalizadora subsiguiente.

Activadores adecuados adicionales para los complejos metálicos anteriormente citados incluyen ácidos Lewis fuertes, inclusive el (tris(perfluorofenil)borano y el tris(perfluorobifenil)borano. La primera composición ha sido previamente revelada para el uso final arriba indicado en EP-A-520.732, y en otras partes, mientras que la última

composición es revelada en Marks y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., 118, 12451-12452 (1996). Se pueden encontrar lecciones adicionales sobre los activadores anteriores en Chen y colaboradores, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2582-2583, Jia y colaboradores, Organometallics, 1997, 16, 842-857, y Coles y colaboradores, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 8126-8126. Todos los anteriores activadores de ácido Lewis en práctica están basados en compuestos de boro sustituidos con perfluorofenilo. La utilización de tales compuestos activadores en un sistema catalizador soportado ha encontrado un éxito limitado debido a la dificultades para retener el activador sobre la superficie de soporte.

En la USP 5.453.410, un alumoxano, particularmente el metil alumoxano, fue revelado para ser utilizado en combinación con complejos metálicos Grupo 4 de geometría limitada, especialmente en una relación molar de complejo metálico a alumoxano de desde 1/1 hasta 1/50. Esta combinación beneficiosamente resultó en una eficiencia de polimerización mejorada. De manera similar, en las US-A-5.527.929, US-A-5.616.664, US-A-5.470.993, US-A-5.556.928, US-A-5.624.878, se revelaron diversas combinaciones de complejos metálicos con el cocatalizador trispentafluorofenil boro, y, opcionalmente, un alumoxano, para ser utilizadas como composiciones catalizadoras para la polimerización de la olefina.

US-A-5763547 revela un proceso de polimerización en suspensión el cual utiliza un catalizador soportado formado por la suspensión de un soporte de sílice/alumoxano con una solución de un complejo metálico Grupo IV de monociclopentadienilo en ISOPAR® E, y posteriormente se puso en contacto brevemente con un activador de borano.

WO 97/44371 revela un proceso de polimerización en fase gaseosa el cual utiliza un catalizador soportado formado al poner en contacto un soporte de sílice seco o calcinado (opcionalmente previamente tratado con agua) con trietilaluminio, suspendiendo el soporte con tolueno y poniéndolo en contacto con una solución de borano, y posteriormente poniéndolo en contacto con una solución de un complejo metálico Grupo IV de monociclopentadienilo en tolueno. Las composiciones de polímeros representativas que fueron reveladas demostraron un desempeño reológico mejorado, así como una distribución de comonomeros en aumento.

WO 97/43323 revela procesos de polimerización en suspensión los cuales utilizan un catalizador soportado formado depositando un complejo metálico Grupo IV de monociclopentadienilo y un borato de perfluorofenilo sobre un soporte de sílice seco y/o calcinado, el cual ha sido neutralizado con un compuesto de trialkilaluminio. Las composiciones de polímeros representativas demostraron una distribución de comonomeros en incremento.

EP 824112A1 revela una composición soportada donde un compuesto Grupo IIIA que contiene metal es enlazada covalente y directamente (o a través de un separador) a una mitad sobre el soporte; dicho compuesto puede ser de construcción neutral o iónica, y forma un sistema catalizador con un compuesto metálico de transición, tal como un metalloceno. Aún cuando los compuestos que contienen aluminio son ampliamente revelados como compuestos Grupo III-A que contienen metal adecuados, ningún ejemplo describe su utilización; al igual que no hay doctrinas que reconozcan cualquier utilidad inesperada de especies que contienen aluminio.

US-A-5643847 revela una composición catalizadora que comprende un soporte de óxido de metal que tiene un contra anión derivado de un ácido Lewis que no tiene ligandos fácilmente hidrolizables (tal como un tri-perfluorofenil borano) enlazado covalentemente a la superficie del soporte, directamente a través del átomo de oxígeno del óxido de metal, donde el anión está también iónicamente enlazado a un compuesto metálico de transición catalíticamente activo.

Resultaría deseable disponer de soportes para catalizadores funcionalizados; más particularmente, resultaría deseable disponer de un material de soporte funcionalizado, el cual sea adecuado para enlazar químicamente el complejo metálico, especialmente un complejo metálico Grupo 4, a la superficie del mismo y a los sistemas catalizadores soportados que pueden obtenerse a partir de la activación de un complejo metálico utilizando dichos soportes para catalizadores funcionalizados, para ser utilizados en polimerizaciones de olefinas que pudiesen ser empleadas en polimerizaciones suspendidas, de fase sólida, de fase gaseosa o a alta presión.

RESUMEN DE LA INVENCION

En conformidad, la presente invención proporciona un soporte para catalizador funcionalizado que comprende un material de soporte particulado sólido que tiene enlazado químicamente un grupo ligando que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado.

La presente invención adicionalmente proporciona una composición catalizadora soportada, catalíticamente activa, que comprende el producto de la reacción de:

- (a) el anterior soporte para catalizador funcionalizado, y
- (b) un complejo metálico Grupo 3-10 o un complejo metálico de Lantánido que contiene un sustituyente que reacciona con el soporte para catalizador funcionalizados para de este modo formar una composición catalizadora soportada que es capaz de ser activada para formar un catalizador de polimerización activo para la polimerización de monómeros polimerizables adicionales.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un método para la preparación de un soporte catalizador funcionarizado que comprende poner en contacto:

- a. Un soporte particulado, que contiene funcionalidad a', y el cual es capaz de reaccionar con funcionalidad reactiva b'; constituido por un compuesto que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado, y
 - b. Un compuesto de dieno o alquino, conjugado o no conjugado, que contiene funcionalidad reactiva b', capaz de reaccionar con la funcionalidad reactiva a' del compuesto a,
- bajo condiciones que permitan la reacción entre los grupos funcionales a' y b' y, en consecuencia, formar el soporte catalizador funcionarizado.

La presente invención además proporciona un método para la preparación de un catalizador soportado para ser utilizado en la polimerización de monómeros polimerizables adicionales, el cual comprende:

- (a) poner en contacto el anterior soporte para catalizador funcionalizado que contiene un grupo dieno o alquino, conjugado o no conjugado, y

(b) un complejo metálico Grupo 3-10 o un complejo metálico de Lantánido que contiene un sustituyente que reacciona con el soporte catalizador funcionalizado para, de este modo, formar una composición catalizadora soportada que es capaz de ser activada para la polimerización de monómeros polimerizables adicionales.

Finalmente, la presente invención proporciona un proceso de polimerización que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables adicionales bajo condiciones de polimerización en fase gaseosa, a alta presión o en suspensión con una composición catalizadora soportada de la invención y, opcionalmente, un activador.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

No aplica.

DESCRIPCIÓN DE LAS REPRESENTACIONES DE LA INVENCION

En una representación preferida, el soporte catalizador funcionalizado de la presente invención puede ser descrito como una estructura química de la fórmula siguiente:

$So(D_d)$

donde:

So es un material de soporte particulado sólido;

D es un ligando que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado, unido al soporte particulado sólido y que contiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; y

d es un número positivo que es igual al número de grupos D unidos al sustrato, So. Preferiblemente d es seleccionado para proporcionar una concentración de grupos D sobre el sustrato de desde 1×10^{-5} $\mu\text{mole/gramo}$ hasta 1 mmole/gramo ; más preferiblemente desde 0,1 $\mu\text{mole/gramo}$ hasta 500 $\mu\text{mole/g}$.

Los soportes para catalizadores funcionalizados de la invención son fácilmente preparados combinando un material de soporte particulado que tiene los grupos funcionales reactivos a', sobre la superficie de los mismos, con un compuesto que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado, y que contiene los grupos reactivos b', los cuales son capaces de reaccionar con grupos funcionales superficiales del soporte, preferiblemente bajo condiciones que

permitan unir químicamente el ligando D, opcionalmente seguido por el paso de remoción de productos secundarios formados por la reacción. Los soportes y los compuestos reactivos de dieno conjugado o no conjugado preferidos son aquellos que contienen la funcionalidad reactiva a' y b' capaz de reaccionar bajo condiciones moderadas para formar productos secundarios que son ya sea fácilmente removidos del ambiente de la reacción o que no son perjudiciales para los usos deseados de los soportes para catalizadores funcionalizados.

Los materiales de soporte particulados sólidos preferidos son aquellos que poseen la funcionalidad a' del ácido Lewis, no iónica, de la fórmula $-Me_mK_k$, sobre la superficie de los mismos, donde:

Me, es un metal Grupo 2, 12 o 13; especialmente Al, enlazado al sustrato, So,

K es un grupo ligando aniónico, extraíble o intercambiable; especialmente un grupo hidrocarbilo o halohidrocarbilo grupo de hasta 20 átomos, sin contar el hidrógeno, y

m y k son seleccionados para proporcionar balance de carga.

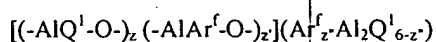
La funcionalidad ácida Lewis preferida incluye, la funcionalidad alquilaluminio y (fluoroaril)aluminio, o mezclas de las mismas, que contienen desde 1 hasta 20 carbonos en cada grupo alquilo y desde 6 hasta 20 carbonos en cada grupo fluoroarilo; más preferiblemente funcionalidad metilaluminio, etilaluminio, isopropilaluminio, o isobutilaluminio.

Dicha funcionalidad debe ser capaz de reaccionar con una funcionalidad reactiva del compuesto que contiene dieno o alquino para enlazarse covalentemente al mismo, en consecuencia, generando el soporte para catalizador funcionalizado en el proceso. En una representación preferida, la funcionalidad del ácido Lewis generada por reacción del ácido Lewis no iónico con un material de soporte que contiene funcionalidad reactiva hidroxilo, silano o clorosilano.

Los reactivos preferidos son aquellos capaces de enlazarse a una funcionalidad hidroxilo, hidrocarbilo, hidrocarbilmetal o hidrocarbilmetalóide de un compuesto funcionalizado que contienen dieno o alquino; preferiblemente por medio de un mecanismo de intercambio de ligandos, en consecuencia generando un grupo de enlace que contienen un óxido metal o un

óxido metaloide. Debe entenderse que el grupo de enlace puede ser un componente ya sea del sustrato o del ácido Lewis no iónico utilizado para generar las presentes composiciones, o constituir un residuo resultado de la reacción de dichos componentes. Preferiblemente, el grupo de enlace será una mitad de transición que contiene oxígeno; más preferiblemente el oxígeno contribuido por el grupo hidroxilo de un soporte de sílice opcionalmente, pero preferiblemente, deshidratado térmicamente.

Ejemplos de ácidos Lewis no iónicos adecuados para ser utilizados en la preparación de los soportes funcionalizados de la invención incluyen los compuestos de trialquilaluminio y de tri(haloalquil)aluminio, y mezclas de ácidos Lewis pertenecientes a la fórmula:



donde;

Q^1 independientemente en cada ocurrencia es seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo, o dihidrocarbilo, de desde 1 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno;

Ar^f es una mitad hidrocarbilo aromática fluorinada de desde 6 hasta 30 átomos de carbono;

z es un número desde 1 hasta 50; preferiblemente desde 1,5 hasta 40; más preferiblemente desde 2 hasta 30, y la mitad $(-AlQ^1-O-)$ es un oligómero cíclico o lineal con una unidad de repetición de 2-30;

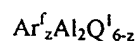
z' es un número desde 1 hasta 50; preferiblemente desde 1,5 hasta 40; más preferiblemente desde 2 hasta 30, y la mitad $(-AlAr^f-O-)$ es un oligómero cíclico o lineal con una unidad de repetición de 2-30; y

z'' es un número desde 0 hasta 6, y la mitad $(Ar_z^f \cdot Al_2Q^{1}_{6-z'})$ es ya sea tri(fluoroarilaluminio), trialquilaluminio, un alcóxido de dialquilaluminio, una dialquilaluminio(dialquilamida) o un complejo de inclusión de tri(fluoroarilaluminio) con una cantidad sub-estequiométrica a super-estequiométrica de un trialquilaluminio.

Las mitades $(Ar_z^f \cdot Al_2Q^{1}_{6-z'})$ pueden existir como entidades discretas o como productos de intercambio dinámicos. Es decir, dichas mitades pueden estar en la forma de productos diméricos u otros productos de centrado múltiple en combinación con complejos metálicos y otros complejos organometálicos, lo que incluye aquellos resultantes de un intercambio de

ligandos, parcial o total, durante el proceso utilizado para su fabricación. Dicha mezcla más compleja de compuestos puede ser el resultado de una combinación de los anteriormente mencionados compuestos, los cuales son complejos de inclusión de ácido Lewis, con otros compuestos tales como metallocenos o alumoxanos. Dichos productos de intercambio pueden ser de naturaleza fluxional; la concentración de los mismos depende del tiempo, de la temperatura, de la concentración de la solución y de la presencia de otras especies capaces de estabilizar los compuestos, en consecuencia previniendo o desacelerando intercambios de ligandos adicionales. Preferiblemente z es entre 1-5; más preferiblemente entre 1-3.

La anterior clase de ácidos Lewis no iónicos también son adecuados para ser utilizados en la presente invención en la ausencia de especies aluminóxi. Por lo tanto, dichos compuestos son complejos de inclusión que corresponden a la fórmula:



donde Ar^f , Q^1 y z son como se definieron con anterioridad.

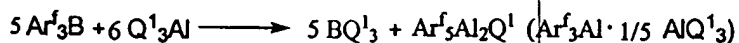
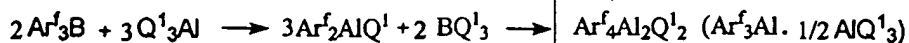
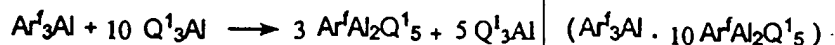
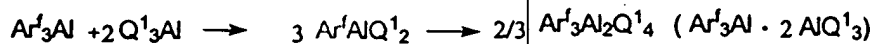
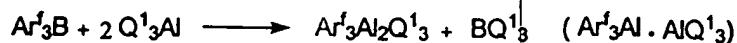
Los ácidos Lewis no iónicos preferidos para ser utilizados en la presente invención son aquellos correspondientes a la fórmula anterior donde:

Q^1 independientemente en cada ocurrencia es seleccionado de C_{1-20} alquilo;

Ar^f es una mitad hidrocarbilo aromática fluorinada de desde 6 hasta 30 átomos de carbono;

z es un número mayor de 0 y menor de 6, y la mitad: $\text{Ar}^f_z\text{Al}_2\text{Q}^{1}_{6-z}$ es un complejo de inclusión de tri(fluoroarilaluminio) con una cantidad desde sub-estequiométrica hasta super-estequiométrica de un trialquilaluminio que tiene desde 1 hasta 20 carbonos en cada grupo alquilo.

Ejemplos de reactivos de aluminio, no iónicos, de ácido Lewis específicos que pueden ser utilizados en la presente invención, las relaciones de reactivos, y los productos resultantes se ilustran a continuación:



Las mezclas anteriores de ácidos Lewis no iónicos y complejos de inclusión pueden ser fácilmente preparadas por combinación del compuesto de tri(fluroaril)aluminio y compuesto de trialquilaluminio. La reacción puede ser llevada a cabo en un solvente o en un diluyente, o sin mezclas. Se puede lograr efectivamente el poner en contacto íntimo los reactivos puros secando una solución de los dos reactivos para formar una mezcla sólida, y seguida y opcionalmente, continuar el contacto, opcionalmente a una temperatura elevada. Los compuestos de tri(fluroaril)aluminio preferidos son compuestos de tris(perfluoroaril)aluminio: lo que resulta más preferible es el tris(pentafluorofenil) aluminio. Este último compuesto puede ser fácilmente preparado por intercambio de ligandos de un compuesto de trifluoroarilboro y un compuesto de trialquilaluminio, especialmente trimetil aluminio o por reacción de un fluoroarilborano, preferiblemente tris(pentafluorofenil)borano con una cantidad mayor que la cantidad estequiométrica de uno o más óxidos de dihidrocarbilaruminohidrocarbilo, o compuestos de dihidrocarbilarumino(di-hidrocarbilo)amida que tenga hasta 20 átomos distintos de hidrógeno en cada grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo o dihidrocarbilarumida, o una mezcla de los mismos, con uno o más compuestos aluminos (tales como un alumoxano) fundamentalmente de acuerdo con las condiciones reveladas en la USP 5.602.269.

Generalmente, los diversos reactivos que forman ácidos Lewis no iónicos para ser utilizados en la invención, tales como el compuesto de trifluoroarilboro y el compuesto de trialquilaluminio son puestos en contacto simplemente en un líquido de hidrocarburo a una

temperatura de desde 0 hasta 75° C, durante un periodo que oscila entre un minuto y 10 días. Preferiblemente, dicho contacto ocurre durante un periodo que oscila entre 1 minuto y 1 día; preferiblemente durante al menos 30 minutos para permitir que ocurra el intercambio de ligandos en un grado suficiente como para beneficiarse de las ventajas asociadas con la práctica de la invención.

Los materiales de soporte preferidos son materiales finamente particulados que permanecen sólidos bajo las condiciones de preparación y de utilización y que no interfieren con polimerizaciones subsiguientes u otros usos de la composición de la invención. Los materiales de soporte apropiados incluyen especialmente los óxidos de metal particulados, óxidos de silicio o de germanio, polímeros, y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos incluyen alúmina, sílice, aluminosilicatos, arcilla, y poliolefinas particuladas. El volumen adecuado del tamaño promedio de las partículas del soporte es de desde 1 hasta 1000 μM ; preferiblemente de desde 10 hasta 100 μM . El soporte ideal es el sílice, el cual es total y adecuadamente secado por calentamiento a una temperatura de entre 200 y 900°C durante un periodo que oscila entre 10 minutos y 2 días. El sílice puede ser tratado antes de ser utilizado para reducir aún más sus grupos hidroxilo superficiales, o para introducir más funcionalidad reactiva que la funcionalidad hidroxilo disponible para la subsiguiente reacción con el ácido Lewis. Los tratamientos adecuados incluyen la reacción con un haluro de tri(C_{1-10} alquil)sililo, hexa(C_{1-10} alquil)disilazano, tri(C_{1-10} alquil)aluminio, o un compuesto reactivo similar; preferiblemente poniendo en contacto el soporte y una solución de hidrocarburos del compuesto reactivo.

En una representación preferida, el sílice térmicamente deshidratado es reaccionado con un tri(alquil)aluminio; preferiblemente un C_{1-10} tri(alquil)aluminio; lo que resulta más preferible, trimetil aluminio, trietil aluminio, triisopropil aluminio o triisobutil aluminio, para formar un soporte modificado. La cantidad del trialquilaluminio es seleccionada para apaciguar 50-100 por ciento de las especies superficiales reactivas; más preferiblemente 90-100 por ciento, según se determine por titulación con Et_3Al . La titulación con Et_3Al se define como la cantidad máxima de aluminio que reacciona químicamente con el material de soporte sólido particulado y que no puede ser removida por medio de lavado con un hidrocarburo inerte o con un solvente aromático. Posteriormente, este soporte modificado es puesto en contacto con el anterior compuesto de dieno funcionalizado, o una solución del mismo, en suficiente

cantidad como para proporcionar un soporte para catalizador funcionalizado de acuerdo con la presente invención.

Los soportes poliméricos particulados, aún cuando son menos preferidos que los soportes óxidos inorgánicos, pueden ser igualmente utilizados. Preferiblemente, dichos soportes poliméricos particulados son igualmente funcionalizados para proporcionar grupos reactivos hidroxilo, ácido carboxílico o ácido sulfónico. Por lo tanto, el material de sustrato resultante, formado por medio de la reacción con el ácido Lewis no iónico, tendrá el correspondiente grupo de enlace oxi, carboxi o sulfoxi, uniendo el residuo de ácido Lewis no iónico al soporte.

El ácido Lewis no iónico y el material de soporte particulado pueden ser combinados y reaccionados en un diluyente líquido o solvente alifático, alicíclico o aromático, o una mezcla de los mismos. Los diluentes o solventes preferidos son hidrocarburos C_{4-10} y mezclas de los mismos, lo que incluye hexano, heptano, ciclohexano, y fracciones mezcladas tales como IsoparTM E, disponible de Exxon Chemicals Inc. Los tiempos de contacto preferidos son de al menos un minuto, preferiblemente de al menos 150 minutos, a una temperatura de desde 0 hasta 75°C; preferiblemente de desde 20 hasta 50°C; lo que resulta más preferible es de desde 25 hasta 35°C. Después de poner en contacto el soporte y el ácido Lewis, la mezcla de la reacción puede ser purificada para remover los productos secundarios, especialmente cualquier compuesto de trialkilboro, por medio de cualquier técnica adecuada.

Las técnicas apropiadas para remover los productos secundarios de la mezcla de la reacción incluyen la desgasificación, opcionalmente a presiones reducidas, la destilación, el intercambio de solventes, la extracción de solventes, la extracción con un agente volátil, y combinaciones de las técnicas anteriores, las cuales son ejecutadas de acuerdo con procedimientos convencionales. Preferiblemente, la cantidad de producto secundario residual es menor de 10 por ciento en peso; más preferiblemente es menor de 1,0 por ciento en peso; lo que resulta más preferible es de menos de 0,1 por ciento en peso, basado en el peso del soporte para catalizador funcionalizado.

El material de soporte funcionalizado se deriva del material de soporte funcionalizado del ácido Lewis no iónico y el dieno conjugado o no conjugado por medio de una reacción adicional de las funcionalidades a' y b' de los mismos. La funcionalidad b' preferida en el

compuesto de dieno conjugado o no conjugado es la funcionalidad hidroxilo, hidrocarbilo, hidrocarbilmetal o hidrocarbilmetaloide, tal y como se mencionó anteriormente. La funcionalidad b' preferida son los grupos hidroxilo. El dieno funcionalizado conjugado o no conjugado preferido es un dieno conjugado sustituido con α -hidroxilo, el cual contiene funcionalidad dieno terminal, más preferiblemente trans-8, trans-10-dodecadien-1-ol. El dieno funcionalizado que contiene material de soporte compuesto y funcionalizado es combinado bajo condiciones que permitan adjuntar químicamente una pluralidad de los grupos funcionales conjugados o no conjugados a la superficie del soporte.

Los dos reactivos pueden ser adecuadamente combinados y reaccionados en un diluyente líquido o solvente alifático, alicíclico o aromático, o una mezcla de los mismos. Los diluentes o solventes preferidos son los hidrocarburos C_{4-10} y mezclas de los mismos, lo que incluye hexano, heptano, ciclohexano, y fracciones mezcladas tales como IsoparTM E, disponible de Exxon Chemicals Inc. Los tiempos de contacto preferidos son de al menos un minuto, preferiblemente de al menos 30 minutos, a una temperatura de desde 0 hasta 75°C, preferiblemente de desde 20 hasta 50°C, más preferiblemente de desde 25 hasta 35°C. Después de poner en contacto el soporte funcionalizado del ácido Lewis no iónico y el compuesto de dieno funcionalizado conjugado o no conjugado, la mezcla de la reacción puede ser purificada para remover los productos secundarios por medio de cualquier técnica apropiada, especialmente la desvolatilización de la mezcla.

Las composiciones de catalizadores soportados son preparadas adicionando un complejo metálico o una mezcla de complejos metálicos para ser atrapados o enlazados químicamente a la superficie del anteriormente revelado soporte para catalizador funcionalizado. Preferiblemente, la relación molar entre el complejo metálico y la funcionalidad dieno conjugada o no conjugada sobre la superficie del material de soporte es de desde 0,1:1 hasta 3:1, más preferiblemente de desde 0,2:1 hasta 2:1, lo que resulta más preferible es de desde 0,25:1 hasta 1:1. En la mayoría de las reacciones de polimerización la relación molar de complejo metálico : compuesto polimerizable empleada es de desde 10^{-12} :1 hasta 10^{-1} :1, más preferiblemente desde 10^{-12} :1 hasta 10^{-5} :1. Se puede utilizar cualquier medio adecuado para poner en contacto el complejo metálico y el soporte, lo que incluye la dispersión o disolución del complejo metálico en un líquido y poner en contacto la mezcla o solución con el soporte

por medio de suspensión, impregnación, rociado, o recubrimiento y posteriormente removiendo el líquido, o combinando el complejo metálico y el material de soporte en forma seca o de pasta y poner en contacto íntimo la mezcla, que posteriormente formará un producto seco particulado.

Los complejos metálicos adecuados para ser utilizados en combinación con los anteriores soportes para catalizadores funcionalizados incluyen cualquier complejo de un metal de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de Elementos capaz de ser activado para polimerizar compuestos polimerizables de adición, especialmente olefinas por un activador, y que contiene un sustituyente capaz de reaccionar con la funcionalidad dieno conjugada o no conjugada del sustrato.

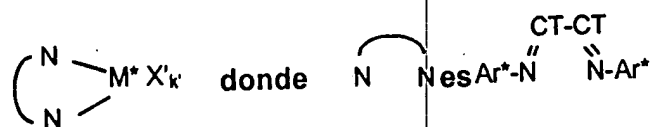
Los complejos apropiados incluyen derivados metales del Grupo 3, 4, o Lantánido que contienen desde 1 hasta 3 grupos ligandos aniónicos o neutrales π -enlazados, los cuales pueden ser grupos ligandos aniónicos, π -enlazados, deslocalizados, cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de tales grupos ligandos aniónicos π -enlazados son grupos dienilo, grupos alilo, grupos borato de benceno, y grupos arene, conjugados o no conjugados, cíclicos o no cíclicos. El término " π -enlazado" significa que el grupo ligando está enlazado al metal de transición compartiendo electrones de un enlace π parcialmente deslocalizado.

Cada átomo del grupo π -enlazado deslocalizado puede ser independientemente sustituido con un radical seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, radicales metaloides sustituidos con hidrocarbilo donde el metaloide es seleccionado del Grupo 14 de la Tabla Periódica de Elementos, y dichos radicales metaloides hidrocarbilo o sustituidos con hidrocarbilo son además sustituidos con un heteroátomo Grupo 15 o 16 que contiene una mitad (moiety). Incluido en el término "hidrocarbilo" se encuentran los radicales rectos, ramificados y cíclicos C_{1-20} , los radicales aromáticos C_{6-20} , los radicales aromáticos C_{7-20} sustituidos con alquilo, y los radicales alquilo C_{7-20} sustituidos con arilo. Adicionalmente, dos o más de estos radicales pueden juntos formar un sistema fundido de anillos, incluyendo sistemas fundidos de anillos parcial o completamente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Los radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que resultan apropiados incluyen los radicales organometaloides mono, di y tri

sustituídos de elementos del Grupo 14 donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Ejemplos de radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que resultan adecuados incluyen los grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifenilgermil, y trimetilgermil. Ejemplos de heteroátomos Grupo 15 o 16 que contienen mitades (moieties) que incluyen las mitades de amina, fosfina, éter o tioéter o derivados bivalentes de los mismos, e. g. grupos amida, fosfuro, éter o tioéter enlazados al metal de transición o al metal Lantánido, y enlazados al grupo hidrocarbilo o al grupo que contiene el metaloide sustituido con hidrocarbilo.

Ejemplos de grupos adecuados π -enlazados, aniónicos, deslocalizados incluyen los grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenil, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, decahidroantraceno, y los grupos borato benceno, al igual que C_{1-10} sustituido con hidrocarbilo o sililo C_{1-10} sustituido con hidrocarbilo y derivados sustituidos de los mismos. Los grupos preferidos π -enlazados, aniónicos, deslocalizados son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, y tetrahidroindenil.

Los complejos metálicos adecuados incluyen derivados diimina Grupo 10 correspondientes a la fórmula:



M^* es Ni(II) o Pd(II);

X' es halo, hidrocarbilo, o hidrocarbiloxi;

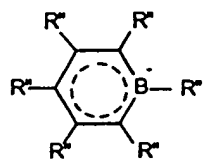
Ar^* es un grupo arilo, especialmente un grupo 2,6-diisopropilfenilo o anilino;

CT-CT es 1,2-etanodiil, 2,3-butanodiil, o forma un sistema de anillos fundido donde los dos grupos T juntos son un grupo 1,8-naftanodiil; y

k' es un número desde 1 hasta 3 seleccionado para proporcionar balance de carga.

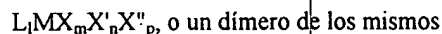
Complejos similares a los anteriores son igualmente revelados por M. Brookhart y colaboradores, en *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996) y *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995), como catalizadores activos de polimerización, especialmente para la polimerización de las α -olefinas, ya sea solos o en combinación con comonómeros polares tales como cloruro de vinilo, acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo.

Los borato bencenos son ligandos aniónicos los cuales son análogos del benceno que contienen boro. Son previamente conocidos en el arte y fueron descritos por G. Herberich y colaboradores, en *Organometallics*, 1995, 14, 1, 471-480. Los borato bencenos corresponden a la fórmula:



donde R'' es seleccionado del grupo que comprende hidrocarbilo, sililo, o germil; dicha R'' tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno. En complejos que involucran derivados bivalente de dichos grupos π -enlazados deslocalizados un átomo de los mismos es enlazado por medio de un enlace covalente o de un grupo bivalente covalentemente enlazado a otro átomo del complejo, y, en consecuencia, forman un sistema de transición.

Más preferidos son los complejos metálicos correspondientes a la fórmula:



donde:

L es un grupo π -enlazado, aniónico, deslocalizado, que está enlazado a M, y contiene hasta 50 átomos diferentes de hidrógeno; opcionalmente, dos grupos L pueden estar enlazados a través

de uno o más sustituyentes formando de este modo una estructura en puente, y además opcionalmente un L puede estar unido a X a través de uno o más sustituyentes de L;

M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de Elementos en el estado de oxidación formal + 3 o +4;

X es un sustituyente bivalente opcional de hasta 50 átomos diferentes de hidrógeno, e cual, conjuntamente con L, forma un metalociclo con M;

X' es una base Lewis neutral opcional que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno;

X" cada ocurrencia es una mitad aniónica monovalente, la cual tiene hasta 40 átomos diferentes de hidrógeno; opcionalmente, dos grupos X" pueden estar unidos covalentemente formando una mitad dianiónica bivalente, la cual tiene ambas valencias unidas a M; o adicional y opcionalmente uno o más X" y uno o más grupos X' pueden estar enlazados formando de este modo una mitad (moiety) que está tanto covalentemente enlazada a M como coordinada a ella por medio de la funcionalidad de la base Lewis;

l es 1 o 2;

m es 0 o 1;

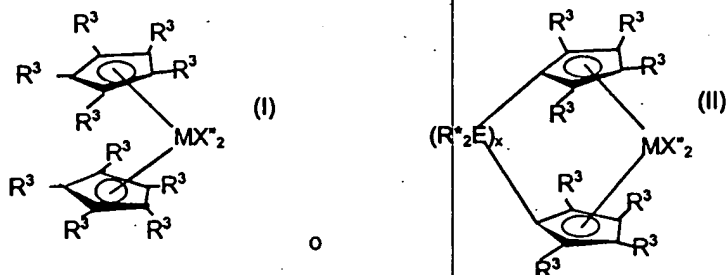
n es un número entre 0 y 3;

p es un número entero entre 0 y 3; y

la suma, $l+m+p$, es igual al estado de oxidación formal de M.

Dichos complejos preferidos incluyen aquellos que contienen ya sea uno o dos grupos L. Estos últimos complejos incluyen aquellos que contienen un grupo puente enlazando los dos grupos L. Los grupos puente preferidos son aquellos correspondientes a la fórmula $\{ER^*2\}_x$, donde E es silicio o carbono, R^* independientemente en cada ocurrencia es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxy y combinaciones de los mismos; dicha R^* tiene hasta 30 átomos de carbono o silicio, y x es 1 a 8. Preferiblemente, R^* independientemente en cada ocurrencia es metilo, bencilo, tert-butilo o fenilo.

Ejemplos de los anteriormente mencionados complejos que contienen bis(L) son compuestos correspondientes a las fórmulas:



donde:

M es titanio, zirconio o hafnio; preferiblemente zirconio o hafnio, en el estado de oxidación formal +4;

R^3 en cada ocurrencia independientemente es seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germil, ciano, halo y combinaciones de los mismos; dicho R^3 tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno; o grupos R^3 adyacentes juntos forman un derivado bivalente (es decir, un grupo hidrocarbadiil, siladiil o germadiil) de este modo formando un sistema fundido de anillos, y

X independientemente de cada ocurrencia es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos diferentes de hidrógeno; o dos grupos X juntos forman un grupo ligando aniónico bivalente de hasta 40 átomos diferentes de hidrógeno, y

R^* , E y x son como se definieron con anterioridad.

Los complejos metálicos antes mencionados son especialmente apropiados para la preparación de polímeros que tiene una estructura molecular estereoregular. En tal capacidad se prefiere que el complejo posea simetría C_2 o que posea una estructura quiral estereorigida. Ejemplos del primer tipo son los compuestos que poseen diferentes sistemas π -enlazados deslocalizados, tales como un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo. Sistemas similares basados en $Ti(IV)$ o $Zr(IV)$ fueron revelados para la preparación de polímeros de

olefinas sindiotácticos en Ewen y colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6255-6256 (1980). Ejemplos de estructuras quirales incluyen los complejos bis-indenilo. Sistemas similares basados en Ti(IV) o Zr(IV) fueron revelados para la preparación de polímeros de olefina isotácticos en Wild y colaboradores, *J. Organomet. Chem.*, 232, 233-47, (1982).

Ejemplos de ligandos en puente que contienen dos grupos π -enlazados son: (dimetilsilil-bis-ciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-metilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-etilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-t-butilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-tetrametilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-indenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahidroindenilo), (dimetilsilil-bis-fluorenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahidrofluorenilo), (dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenilo), (dimetilsilil-bis-2-metilindenilo), (dimetilsilil-ciclopentadienil-fluorenilo), (1, 1, 2, 2-tetrametil-1, 2-disilil-bis-ciclopentadienilo), (1, 2-bis(ciclopentadienil)etano, y (isopropilideno-ciclopentadienil-fluorenilo).

Los grupos X" preferidos son los haluros; más preferiblemente los grupos cloruro.

Una clase adicional de complejos metálicos utilizados en la presente invención corresponden a la fórmula:

$L_1MX_mX'_nX''_p$, o un dímero de los mismos donde:

L es un grupo π -enlazado, aniónico, deslocalizado, que está enlazado a M, y que contiene hasta 50 átomos diferentes de hidrógeno;

M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de Elementos en el estado de oxidación formal +3 o +4;

X es un sustituyente bivalente de hasta 50 átomos diferentes de hidrógeno, el cual, conjuntamente con L, forma un metalociclo con M;

X' es un ligando neutral de base Lewis, opcional, que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno;

X" en cada ocurrencia es una mitad aniónica monovalente, que tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno; opcionalmente dos grupos X" juntos pueden formar una mitad aniónica bivalente, la cual tiene ambas valencias unidas a M; y adicional e opcionalmente X'

y "X" pueden estar enlazados y, de este modo, formar una mita que está tanto covalentemente unida a M como coordinada al mismo por medio de la funcionalidad de la base Lewis;

l es 1 o 2;

m es 1;

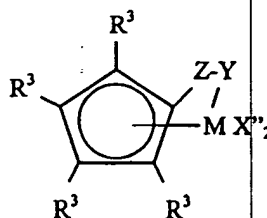
n es un número desde 0 hasta 3;

p es un número entero desde 1 hasta 2; y

la suma, $l+m+p$, es igual al estado de oxidación formal de M.

Preferiblemente, los sustituyentes X bivalente ideales incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos diferentes de hidrógeno y que comprenden al menos un átomo que es oxígeno, azufre, boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de Elementos, es cual está directamente unido al grupo π -enlazado deslocalizado; y un átomo diferente, seleccionado del grupo que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, el cual está covalentemente enlazado a M.

Una clase preferida de dichos complejos de coordinación de metales del Grupo 4, utilizados de acuerdo con la presente invención, corresponden a la fórmula:



donde:

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +4;

R^3 en cada ocurrencia, es independientemente seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germil, ciano, halo y combinaciones de los mismos; dicho R^3 tiene hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno; o grupos R^3 adyacentes juntos forman un

derivado bivalente (a saber, un grupo hidrocarbadiil, siladiil o germadiil) y, de este modo, forman un sistema fundido de anillos,

cada X" es haluro; más preferiblemente cloruro;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*-; y

Z es SiR*, CR*, SiR*₂SiR₂, CR*₂CR*, CR*=CR*, CR*₂SiR*, BNR*, o GeR*, donde:
R* es como se definió con anterioridad.

Ejemplos de complejos metálicos Grupo 4 que contienen únicamente un grupo L, los cuales pueden ser empleados en la práctica de la presente invención incluyen:

Bicloruro de (tert-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio,

Bicloruro de (tert-butilamido)(hexametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio,

Bicloruro de (tert-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio

Bicloruro de (tert-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil) dimetilsilanotitanio

Bicloruro de (tert-butilamido)(3(N-pirrolidinil)inden-1-il)dimetilsilanotitanio

Bicloruro de (tert-butilamido)(2-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio y

Bicloruro de (tert-butilamido)(3,4-ciclopenta(f)fenantren-2-il)dimetilsilanotitanio.

Los complejos que contienen bis(L), inclusive los compuestos puente, que son apropiados para ser utilizados en la presente invención incluyen:

Bicloruro de biseiclopentadienilzirconio,

Bicloruro de bispentamétileiclopentadienilzirconio,

Bicloruro de bisindenilzirconio,

Bicloruro de indenilfluorenilzirconio,

Bicloruro de bistetrahidroindenilzirconio,

Bicloruro de bis(t-butilciclopentadienil)zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(ciclopentadienil)zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(tetrametilciclopentadienil)zirconio

Bicloruro de dimetilsilil-bis(3-t-butilciclopentadien-1-il)zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(inden-1-il)zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(2-metilinden-1-il)zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenilinden-1-il) zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(tetrahidroinden-1-il) zirconio,

Bicloruro de dimetilsilil-bis(fluoren-1-il)zirconio,

Bicloruro de (dimetilsilil-bis(tetrahidrofluoren-1-il)zirconio,

Bicloruro de (isopropilideno)(ciclopentadien-1-il)(fluoren-1-il)zirconio, y

Bicloruro de 1,2-etanodiil-bis(2-metil-4-fenilinden-1-il)zirconio.

El complejo metálico y el soporte funcionalizado son adecuadamente puestos en contacto bajo condiciones que permitan la formación de enlaces covalentes o de enlaces coordinada-covalente entre el metal del complejo y los enlaces dobles conjugados o no conjugados del sustrato. Cuando son puestos en contacto bajo condiciones reductoras, en la presencia de, por ejemplo, un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto dihidrocarbilo Grupo 2, tal como butiletilmagnesio, el complejo metálico es reducido al estado de oxidación formal +2, y el metal se enlaza al dieno conjugado a través de la deslocalización de los electrones π del mismo. De igual forma, el complejo metálico se adjunta químicamente al sustrato y no es fácilmente removido del sustrato durante el uso, especialmente en un proceso de polimerización en suspensión.

Al ser utilizado como un catalizador de polimerización, se pueden adicionar al soporte uno o más activadores o técnicas de activación para catalizadores de complejos metálicos conocidos, incorporados en la mezcla de la reacción o aplicados allí de cualquier otra forma, y la mezcla de monómeros es luego puesta en contacto con el catalizador soportado. En una representación de la presente invención, el activador es incorporado en el monómero polimerizable de adición o en una mezcla de monómeros a ser polimerizados, y, posteriormente, la mezcla, inclusive el activador, es puesta en contacto con el catalizador

soportado de la presente invención. En otra representación de la presente invención, el catalizador soportado y el activador son puestos en contacto durante un período de tiempo suficiente para permitir la formación activa de catalizadores y, seguidamente, la mezcla de monómeros es puesta en contacto con el catalizador soportado activado bajo condiciones de polimerización.

Los cocatalizadores de activación que resultan adecuados para ser utilizados en la presente invención incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente el metilalumoxano, el metilalumoxano modificado con triisobutil aluminio, o el isobutilalumoxano; los ácidos Lewis neutrales, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente los compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (inclusive perhalogenados), tienen desde 1 hasta 10 carbonos en cada hidrocarbilo o en cada grupo hidrocarbilo halogenado; más especialmente compuestos perfluorinados de tri(aril)boro, y aún más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; los compuestos no poliméricos, compatibles, no coordinantes, formadores de iones (lo que incluye la utilización de dichos compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente la utilización de sales de amonio, de fosfonio, de oxonio, de carbonio, de sililo o de sulfonio de aniones compatibles, no coordinantes, o de sales de ferroceno de aniones compatibles, no coordinantes; la electrólisis en masa (explicada con mayores detalles más adelante en el presente documento); y combinaciones de los anteriores, cocatalizadores y técnicas activadoras. Un compuesto preferido de formación de iones es una sal de tri(C_{1-20} -hidrocarbilo)amonio de un borato de tetrakis(fluoroarilo), especialmente de un borato de tetrakis(pentafluorofenilo). Los anteriores cocatalizadores de activación y las técnicas de activación han sido previamente enseñados en relación con diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534, y USSN 09/251, 664, emitida el 17 de Febrero de 1999 (WO99/42467).

Las combinaciones de ácidos Lewis neutrales, especialmente la combinación de un compuesto trialquilaluminio, tienen desde 1 hasta 4 carbonos en cada grupo alquilo, y un compuesto halogenado tri(hidrocarbilo)boro tiene desde 1 hasta 20 carbonos en cada grupo

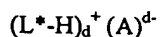
hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de de ácido Lewis neutral con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido Lewis neutral, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores de activación especialmente deseables. Las relaciones moláres preferidas de los complejos metálicos del Grupo 4 son: tris(pentafluoro-fenilborano): alumoxano de desde 1:1:1 hasta 1:10:30; más preferiblemente desde 1:1:1,5 hasta 1:5:10.

Los compuestos formadores de iones adecuados que son de utilidad como cocatalizadores en una representación de la presente invención comprenden un catión, el cual es un ácido Bronsted capaz de donar un protón, y un anión compatible, no coordinante, A⁻. Tal y como es utilizado en el presente documento, el término "no coordinante" significa un anión o una sustancia que o no coordina al metal del Grupo 4 que contiene el complejo precursor y al derivado catalítico derivado del mismo, o que sólo coordinada con debilidad a dichos complejos y, por ende, permanece suficientemente lábil para ser desplazado por una base Lewis neutral. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de balance de carga en un complejo metálico catiónico, no trasfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión y, por ende, forma complejos neutrales. Los "aniones compatibles" son aniones que no son degradados hasta la neutralidad cuando el complejo inicialmente formado se descompone y no interfieren con la polimerización subsiguiente deseada o con otros usos del complejo.

Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo metálico o metaloide portador de carga, cuyo anión es capaz de balancear la carga de las especies catalizadoras activas (el catión de metal), el cual puede formarse cuando los dos componentes se combinan. Adicionalmente, dicho anión debe ser lo suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefinicos, por compuestos diolefinicos y por compuestos insaturados de manera acetilénica o por otras bases Lewis neutrales tales como éteres o nitrilos. Los metales apropiados incluyen, entre otros, el aluminio, el galio, el niobio o el tantalio. Los metaloides apropiados incluyen, entre otros, el boro, el fósforo, y el silicio. Los compuestos que contienen aniones y que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o de metaloide son, por

supuesto, bien conocidos y muchos de ellos, particularmente aquellos compuestos que contienen un único átomo de boro en la porción del anión, se encuentran comercialmente disponibles.

Preferiblemente, dichos cocatalizadores pueden ser representados por medio de la siguiente fórmula general:



donde:

L^* es una base Lewis neutral;

$(L^*-H)^+$ es un ácido Bronsted conjugado de L^* ;

A^{d-} es un anión compatible no coordinante, que tiene una carga de d^- , y

d es un número entero desde 1 hasta 3.

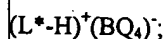
Más preferiblemente A^{d-} corresponde a la fórmula: $[M'Q_d]^-$;

donde:

M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal + 3; y

Q , independientemente, en cada ocurrencia es seleccionado de los radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, óxido de hidrocarbilo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo halo-sustituido, y sililhidrocarbilo halo-sustituido (lo que incluye los radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbilo halo-sustituido y sililhidrocarbilo perhalogenados); dicha Q tiene hasta 20 carbonos, con el proviso que en no más de una ocurrencia Q sea haluro. Ejemplos de óxidos de hidrocarbilo del Grupo Q que resultan apropiados son revelados en la Patente U. S. 5.296.433.

En una representación más preferida, d es uno; es decir, el contra ión tiene una única carga negativa y es A^- . Los cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de la presente invención pueden ser representados por medio de la siguiente fórmula general:



donde:

L* es como se definió con anterioridad;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, fluorohidrocarbilo, fluorohidrocarbiloxi, hidroxifluorohidrocarbilo, dihidrocarbilaruminoxifluorohidrocarbilo, o sililhidrocarbilo fluorinado de hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno, con el proviso que en no más de una ocasión Q es hidrocarbilo. Más preferiblemente, Q es en cada ocurrencia un grupo arilo fluorinado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

Las sales de bases Lewis preferidas son las sales de amonio; más preferiblemente sales de trialquil-amonio o de dialquilarilamonio que contienen uno o más grupos C_{12-40} alquilo. Se ha encontrado que estos últimos cocatalizadores son particularmente apropiados para ser utilizados en combinación con no sólo los presentes complejos metálicos, sino también con otros metalocenos del Grupo 4.

Ejemplos ilustrativos, más no limitantes, de compuestos de boro que pueden ser utilizados como cocatalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejoradas de la presente invención (al igual que catalizadores de metales del Grupo 4 previamente conocidos) son:

Sales de amonio tri-sustituídas tales como:

Borato de trimetilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de trietilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de tripropilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de tri(sec-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de N,N-dimetilanilino tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de N,N-dimetilanilino n-butil tris(pentafluorofenilo),

Borato de N,N-dimetilanilino bencil tris(pentafluorofenilo),

Borato de N,N-dimetilanilino tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2, 3, 5, 6-tetrafluorofenilo),
Borato de N,N-dimetilanilino tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2, 3, 5, 6-tetrafluorofenilo),
Borato de N,N-dimetilanilino pentafluorofenoxitris(pentafluorofenilo),
Borato de N,N-dietilanilino tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilino tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de dimetiltetradecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de dimetilhexadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de dimetiloctadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de metilditetradecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de metilditetradecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metilditetradecilamonio (dietilaluminóxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metildihexadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de metildihexadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metildihexadecilamonio (dietilaluminóxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metildiocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de metildiocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metildiocadecilamonio (dietilaluminóxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de metildiocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de fenildiocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de fenildiocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de fenildiocadecilamonio (dietilaluminóxifenil)tris(pentafluorofenilo),
Borato de (2,4,6-trimetilfenil)diocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),
Borato de (2, 4, 6-trimetilfenil)diocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (2, 4, 6-trimetilfenil)diocadecilamonio (dietilaluminoxifenil) tris(pentafluorofenilo),

Borato de (2, 4, 6-trifluorofenil)diocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de (2, 4, 6-trifluorofenil)diocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (2, 4, 6- trifluorofenil)diocadecilamonio (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (pentafluorofenil)diocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de (pentafluorofenil)diocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (pentafluorofenil)diocadecilamonio (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (p-trifluorometilfenil)diocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de (p-trifluorometilfenil)diocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de (p-trifluorometilfenil)diocadecilamonio (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de p-nitrofenildiocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de p- nitrofenildiocadecilamonio (hidroxifenil)tris(pentafluorofenilo),

Borato de p-nitrofenildiocadecilamonio (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenilo), y mezclas de las anteriores,

Sales de dialquil amonio tales como:

Borato de di-(i-propil)amonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de metilodocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de metilododecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo), y

Borato de diocadecilamonio tetrakis(pentafluorofenilo);

Sales de fosfonio tri-sustituidas tales como:

Borato de trifenilfosfonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de metildiocadecilfosfonio tetrakis(pentafluorofenilo), y

Borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio tetrakis(pentafluorofenilo);

Sales de oxonio bi-sustituidas tales como:

Borato de difeniloxonio tetrakis(pentafluorofenilo),

Borato de di(o-tolil)oxonio tetrakis(pentafluorofenilo), y

Borato de di(octadecil)oxonio tetrakis(pentafluorofenilo);

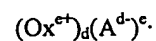
Sales de sulfonio bi-sustituidas tales como:

Borato de di(o-tolil)sulfonio tetrakis(pentafluorofenilo), y

Borato de metilcotadecilsulfonio tetrakis(pentafluorofenilo).

Los cationes de trialquilamonio preferidos son el metildiocadecilamonio y el dimetildiocadecilamonio. El uso de las arriba mencionadas sales ácidas Bronsted como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición es conocido en el arte, y fue revelado en las USP 5.064.802, 5.919.983, 5.783.512 y en otros sitios. Los cationes dialquilamonio preferidos son los cationes fluorofenildiocadecilamonio, perfluoro-fenildiocadecilamonio y p-trifluorometilfenildi(octadecil)amonio. Se debe hacer notar que algunos de los cocatalizadores, especialmente aquellos que contienen un ligando hidroxifenilo en el anión del borato, pueden requerir la adición de un ácido Lewis, especialmente un compuesto trialquilaluminio, a la mezcla de la polimerización o a la composición catalizadora, para poder formar la composición catalizadora activa.

Otro catalizador de activación, formador de iones, adecuado comprende una sal de un agente de oxidación catiónico y un anión coordinante, compatible representado por la fórmula:



donde:

Ox^{e+} es un agente de oxidación catiónico que tiene una carga de $e+$;

e es un número entero desde 1 hasta 3; y

A^{d-} y d son como se definieron con anterioridad.

Ejemplos de agentes de oxidación catiónicos incluyen: el ferroceno, el ferroceno sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ , o Pb^{+2} . Las representaciones preferidas de $\text{A}^{\text{d-}}$ son aquellos aniones previamente definidos con relación al ácido Bronsted que contiene cocatalizadores de activación, especialmente borato de tetrakis(pentafluorofenilo). La utilización de las sales anteriormente citadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición es conocida en el arte, y fue revelada en la USP 5.321.106.

Otro cocatalizador activador, formador de iones, que resulta adecuado comprende un compuesto el cual es una sal de un ión carbenio y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:

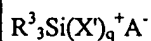


donde:

C^+ es un ión carbenio C_{1-20} ; y

A^- es como se definió con anterioridad. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, es decir, trifenilmetilo. La utilización de las sales de carbenio anteriormente citadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición es conocida en el arte, y fue revelada en la USP 5.350.723.

Otro cocatalizador activador, formador de iones, que resulta adecuado comprende un compuesto el cual es una sal de un ión sililo y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:



donde:

R^3 es C_{1-10} hidrocarbilo, y X' , q y A^- son como se definieron con anterioridad.

Los cocatalizadores de activación de sal de sililo preferidos son el borato de trimetilsililo tetrakis(pentafluorofenilo), el borato de trietilsililo tetrakis(pentafluorofenilo) y complejos de inclusión sustituidos con éter de los mismos. La utilización de las sales de sililo anteriormente citadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición es conocida en el arte, y fue revelada en la USP 5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son igualmente activadores de catalizadores efectivos y pueden ser utilizados de acuerdo con la presente invención. Dichos cocatalizadores son revelados en la USP 5.296.433.

Otra clase de activadores de catalizadores que resultan adecuados son compuestos aniónicos expandidos que corresponden a la fórmula: $(A^{1+a^1})_b(Z^1 J^{j^1})^{c^1}_{d^1}$,

donde:

A^1 es un catión de carga $+a^1$,

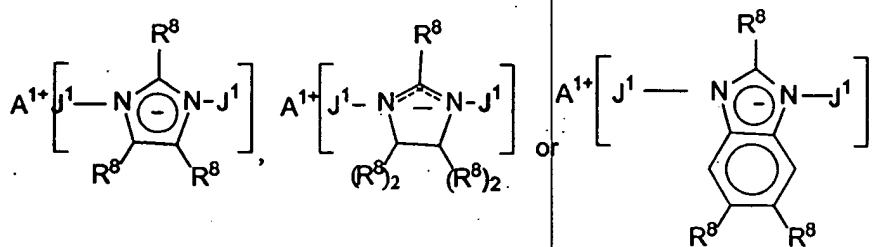
Z^1 es un grupo anión de desde 1 hasta 50, preferiblemente 1 hasta 30, átomos, sin contar los átomos de hidrógeno, que adicionalmente contiene dos o más sitios de base Lewis;

J^1 independientemente de cada ocurrencia es un ácido Lewis coordinado a al menos un sitio de base Lewis de Z^1 , y, opcionalmente, dos o más de dichos grupos J^1 pueden estar unidos en una mitad que tiene múltiples funcionalidades ácido Lewis,

j^1 es un número desde 2 hasta 12 y

a^1 , b^1 , c^1 , y d^1 son números enteros desde 1 hasta 3, con el proviso que $a^1 \times b^1$ es igual a $c^1 \times d^1$.

Los anteriores cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolidina, imidazolidina sustituido, imidazolinida, imidazolinida sustituido, bencimidazolidina, o benzimidazolidina sustituido) pueden ser representados esquemáticamente como se indica a continuación:



donde:

A¹⁺ es un catión monovalente tal y como se definió con anterioridad, y, preferiblemente, es un catión amonio trihidrocarbilo, que contiene uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente el catión metilbis(tetradecil)amonio o metilbis(octadecil)amonio,

R⁸, independientemente en cada ocurrencia, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo, (lo que incluye mono, bi y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos, sin contar el hidrógeno; preferiblemente alquilo C₁₋₂₀, y

J¹ es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminano.

Ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen las sales trihidrocarbilamonio, especialmente, metilbis(tetradecil)amonio o metilbis(octadecil)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolidina,

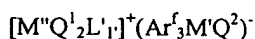
bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetilbencimidazolidina, y
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina.

Una clase adicional de cocatalizadores de activación apropiados incluyen las sales catiónicas del Grupo 13 correspondientes a la fórmula:



donde:

M'' es aluminio, galio, o indio;

M' es boro o aluminio;

Q¹ es hidrocarbilo C₁₋₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos que, independientemente de cada ocurrencia, son grupos hidrocarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbिलamino, di(hidrocarbيل)amino, di(hidrocarbيل)fosfino, o sulfuro de hidrocarbilo que tienen desde 1 hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; u, opcionalmente, dos o más grupos Q¹ pueden estar unidos covalentemente entre ellos para formar uno o más anillos o sistemas de anillos fundidos;

Q² es un grupo alquilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos cicloalquilo o arilo; dicha Q² tiene desde 1 hasta 30 carbonos;

L' es una base Lewis monodentada o polidentada; preferiblemente L' está reversiblemente coordinada al complejo metálico de forma tal que puede ser desplazada por un monómero de olefinas; más preferiblemente L' es una base Lewis monodentada;

l' es un número mayor que cero que indica el número de mitades de base Lewis; L' , y

Ar^f , independientemente de cada ocurrencia, es un grupo ligando aniónico; preferiblemente Ar^f es seleccionado del grupo que comprende grupos ligando haluro, halohidrocarbilo C_{1-20} , y Q^1 ; más preferiblemente Ar^f es una mitad de hidrocarbilo fluorinada de desde 1 hasta 30 átomos de carbono; más preferiblemente Ar^f es una mitad hidrocarbilo aromática fluorinada de desde 6 hasta 30 átomos de carbono; y lo que resulta más preferible, Ar^f es una mitad hidrocarbilo aromática perfluorinada de desde 6 hasta 30 átomos de carbono.

Ejemplos de las anteriores sales de metales del Grupo 13 son los boratos de alumicio tris(fluoroarilo) o los boratos de galicio tris(fluoroarilo) correspondientes a la fórmula: $[M''Q^1_2L'_{l'}]^+ (Ar^f_3BQ^2)^-$, donde M'' es aluminio o galio; Q^1 es hidrocarbilo C_{1-20} , preferiblemente alquilo C_{1-8} ; Ar^f es perfluoroarilo, preferiblemente pentafluorofenilo; y Q^2 es alquilo C_{1-8} , preferiblemente alquilo C_{1-8} . Más preferiblemente, Q^1 y Q^2 son idénticos grupos alquilo C_{1-8} , más preferiblemente, metilo, etilo u octilo.

Los cocatalizadores de activación antes mencionados pueden ser igualmente utilizados en combinación. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un compuesto tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)borano que tiene desde 1 hasta 4 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, o un borato de amonio con un compuesto alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada, preferiblemente oscila entre 1:10.000 y 100:1; más preferiblemente entre 1:5000 y 10:1; aún más preferiblemente entre 1:1000 y 1:1.

El alumoxano, cuando es utilizado sólo, como cocatalizador activador, es empleado en gran cantidad; generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, en aquellos casos donde es utilizado como un cocatalizador activador, es empleado en una relación molar con respecto al complejo metálico de desde 0,5:1 hasta 10:1; más preferiblemente desde 1:1 hasta 6:1; aún más preferiblemente desde 1:1 hasta 5:1. Los restantes cocatalizadores de activación son generalmente empleados en aproximadamente una cantidad equimolar con el complejo metálico.

Los monómeros polimerizables adecuados incluyen los monómeros etilénicamente insaturados, los compuestos acetilénicos, los dienos conjugados o no conjugados, y los polienos. Los monómeros preferidos incluyen las olefinas, por ejemplos alfa-olefinas que tienen desde 2 hasta 20.000, preferiblemente desde 2 hasta 20, más preferiblemente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, y combinaciones de dos o más de dichas alfa-olefinas. Las alfa-olefinas que son particularmente apropiadas incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilpenteno-1, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, o combinaciones de los mismos, al igual que productos de reacción, de cadena larga, terminados en vinilo, oligoméricos o poliméricos, formados durante la polimerización, y C_{10-30} α -olefinas, específicamente adicionadas a la mezcla de la reacción para poder producir ramas de cadenas relativamente largas en los polímeros resultantes. Preferiblemente, las alfa-olefinas son etileno, propeno, 1-buteno, 4-metil-penteno-1, 1-hexeno, 1-octeno, y combinaciones de etileno y/o propeno con una o más de tales alfa-olefinas. Otros monómeros preferidos incluyen estireno, estireños halo o alquilo sustituidos, tetrafluoroetileno, vinilciclobuteno, 1,4-hexadieno, dicitopentadieno, etilideno norborneno, y 1,7-octadieno. También se pueden utilizar mezclas de los monómeros arriba mencionados.

En general, la polimerización puede ser lograda bajo condiciones bien conocidas en el arte previo para reacciones de polimerización de los tipos Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn llevadas a cabo bajo condiciones de polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Las temperaturas de polimerización preferidas son de entre 0 y 250°C. Las presiones de polimerización preferidas son desde la presión atmosférica hasta 3000 atmósferas (300 MPa).

Los agentes de control del peso molecular pueden ser utilizados en combinación con los presentes cocatalizadores. Ejemplos de dichos agentes de control del peso molecular incluyen hidrógeno, silanos u otros agentes de transferencia de cadena conocidos. Los modificadores, tales como los compuestos de base Lewis, pueden ser adicionados a la polimerización, para desacelerar la rata inicial de polimerización, especialmente en una polimerización de fase gaseosa, de forma tal de prevenir un sobrecalentamiento localizado del catalizador. Dichos modificadores proporcionan una composición catalizadora de mayor duración y un catalizador y una composición de productos poliméricos más uniformes.

Los procesos en fase gaseosa para la polimerización de las olefinas C_{2-6} , especialmente la homopolimerización y la copolimerización de etileno y propileno, y la copolimerización de etileno con α -olefinas C_{3-6} tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, son bien conocidos en el arte. Dichos procesos son utilizados a gran escala comercialmente para la fabricación de polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polipropileno, especialmente polipropileno isotáctico.

El proceso en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho mecánicamente mezclado o un lecho de gas fluidificado como la zona de la reacción de polimerización.

Se prefiere el proceso donde la reacción de polimerización es llevada a cabo en un reactor de polimerización vertical cilíndrico que contiene un lecho fluidificado de partículas de polímeros soportadas por encima de una placa perforada y de la rejilla de fluidificación, por medio de un flujo de gas de fluidificación.

El gas empleado para fluidificar el lecho comprende el monómero o los monómeros a ser polimerizados, e igualmente sirve como un medio de intercambio de calor para remover el calor de la reacción del lecho. Los gases calientes emergen por la parte superior del reactor, normalmente vía una zona de tranquilización, también conocida como una zona de reducción de velocidad, que tiene un diámetro más grande que el lecho fluidificado y donde las partículas finas arrastradas por la corriente de gas tienen la oportunidad de gravitar de vuelta al lecho. También puede resultar ventajoso utilizar un ciclón para remover las partículas ultrafinas de la corriente caliente de gas. Normalmente, el gas es luego reciclado hacia el lecho por medio de un ventilador o de un compresor y uno o más intercambiadores de calor para extraer el gas del calor de polimerización.

Un método preferido para enfriar el lecho, adicionalmente al enfriamiento proporcionado por el gas enfriado reciclado, consiste en alimentar un líquido volátil al lecho para proporcionar un efecto de vaporización y enfriamiento. El líquido volátil empleado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido inerte volátil, por ejemplo, un hidrocarburo saturado que tiene 3 a 8, preferiblemente 4 a 6, átomos de carbono. En dado caso que el monómero o el comonómero

es, de hecho, un líquido volátil, o puede ser condensado para proporcionar dicho líquido, éste puede ser adecuadamente alimentado al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento y evaporación. Ejemplos de monómeros de olefinas que pueden ser empleados de esta manera son las olefinas que contienen desde 3 hasta ocho, preferiblemente desde 3 hasta seis átomos de carbono. El líquido volátil se evapora en el lecho caliente fluidificado para formar gas, el cual se mezcla con el gas fluidificante. Si el líquido volátil es un monómero o un comonómero, sufrirá alguna polimerización en el lecho. El líquido evaporado luego emerge desde el reactor como parte del gas caliente reciclado, y entra en la parte de compresión y de intercambio de calor del lazo de reciclaje. El gas reciclado es enfriado en el intercambiador de calor y, si la temperatura a la cual el gas es enfriado está por debajo del punto de rocío, precipitará líquido del gas. Este líquido es preferiblemente reciclado de manera continua hacia el lecho fluidificado. Es posible reciclar el líquido precipitado hacia el lecho como gotas de líquido transportadas por la corriente de gas reciclado, tal y como se describió, por ejemplo, en EP-A-89691, US-A-4543399, WO 94/25495 y US-A-5352749, las cuales son incorporadas en el presente documento por referencia. Un método particularmente preferido para reciclar el líquido hacia el lecho consiste en separar el líquido de la corriente de gas reciclado y reinyectar este líquido directamente dentro del lecho, preferiblemente utilizando un método que genere pequeñas gotas del líquido dentro del lecho. Este tipo de proceso está descrito en WO 94/28032, cuyas enseñanzas son igualmente incorporadas en el presente documento por referencia.

La reacción de polimerización que ocurre en el lecho fluidificado con gas es catalizada por medio de la adición, continua o semi-continua, de catalizador. El catalizador puede ser también sometido a un paso de prepolimerización, por ejemplo, por polimerización de una pequeña cantidad de monómero de olefinas en un diluyente líquido inerte, para proporcionar un catalizador compuesto que comprende partículas de catalizador embutidas en las partículas de polímero de olefina.

El polímero es producido directamente en el lecho fluidificado por medio de (co)polimerización catalizada de el(los) monómero(s) en las partículas fluidificadas de polímero, de catalizador soportado, o de prepolímero dentro del lecho. El arranque de la reacción de polimerización se logra utilizando un lecho de partículas preformadas de

polímero, el cual, preferiblemente, es similar a la poliolefina objetivo, y acondicionando el lecho por medio de secado con gas o nitrógeno inertes antes de introducir el catalizador, el(los) monómero(s) y cualesquiera otros gases que resulta deseable tener en la corriente de gas reciclado, tales como un gas diluyente, un agente de transferencia de cadenas de hidrógeno, o un gas inerte condensable cuando se opera en modo condensante en fase gaseosa. Un agente antiestático, tal como el agente antiestático StadisTM basado en hidrocarburos (disponible en DuPont Chemicals) puede ser incluido en la mezcla de la reacción para prevenir la formación de agregados de polímeros de acuerdo con técnicas igualmente conocidas. El polímero producido es descargado de manera continua o discontinua desde el lecho fluidificado según se desee, opcionalmente expuesto a una oxidación de los catalizadores y, opcionalmente, granulado.

Los catalizadores soportados para ser utilizados en la polimerización en suspensión pueden ser utilizados de acuerdo con técnicas previamente conocidas. Generalmente, dichos catalizadores son preparados por medio de las mismas técnicas empleadas para hacer catalizadores soportados utilizados en las polimerizaciones en fase gaseosa. Las condiciones de la polimerización en suspensión generalmente abarcan la polimerización de una olefina C_2 -20, diolefina, cicloolefina, o mezcla de las mismas en un solvente alifático y a una temperatura por debajo de la cual el polímero es fácilmente soluble en la presencia de un catalizador soportado. Los procesos de fase suspendida que son particularmente apropiados para la polimerización de las olefinas C_{2-6} , especialmente la homopolimerización y copolimerización de etileno y propileno, y la copolimerización de etileno con α -olefinas C_{3-8} tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, son bien conocidos en el arte. Dichos procesos son utilizados a gran escala comercialmente para la fabricación de polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polipropileno, especialmente polipropileno isotáctico.

Se entiende que la presente invención es operable en la ausencia de cualquier componente que no haya sido específicamente revelado. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar aún más la invención y no deben ser interpretados como limitantes. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes son expresados en base al peso. En aquellos casos donde aparezca el término "temperatura ambiente" éste se refiere a una

temperatura desde 20 hasta 25°C; el término "durante toda la noche" se refiere a un periodo de desde 12 hasta 18 horas, y el término "alcanos mixtos" se refiere al solvente alifático, Isopar™ E, disponible en Exxon Chemicals Inc.

Ejemplo 1

Se obtuvo tris(perfluorofenil)borano en la forma de un sólido de Boulder Scientific Inc. y fue utilizado sin purificación adicional. Se compró trietilaluminio (TEA) en tolueno de Aldrich Chemical Co. Todos los solventes fueron purificados por medio de la técnica revelada por Pangborn y colaboradores, *Organometallics*, 1996, 15, 1518-1520. Todos los compuestos y soluciones fueron manejados bajo una atmósfera inerte (cámara seca).

Sílice (Grace-Davison 948, disponible de Grace-Davison división de W.R. Grace) fue deshidratado a una temperatura de 250°C durante un periodo de 3 horas en aire. Luego, el sílice fue suspendido en hexano y la mezcla resultante fue tratada con una solución 1,00 M de trietilaluminio (TEA) en hexano en una cantidad que permitiera proporcionar 2,1 mmol TEA/gramo de sílice. La mezcla fue agitada durante un periodo de 30 minutos y, posteriormente, los sólidos fueron aislados por filtración, fueron lavados dos veces con hexano y fueron secados bajo presión reducida. Debido a que se empleó una cantidad mayor que la cantidad estequímica de trietilaluminio comparada con la cantidad de sitios reactivos sobre el sílice, el material resultante prácticamente no tenía funcionalidad hidroxilo residual sobre la superficie del sílice.

2 gramos del anterior sílice tratado con TEA fueron adicionados a 20 ml de hexano y se adicionaron 0,020 gramos de trans-8, trans-10-dodecadieno-1-ol y la mezcla resultante fue agitada durante un periodo de 1 hora a temperatura ambiente. Luego, se adicionaron 0,035 gramos de bicloruro de (t-butilamido)dimetil-(tetrametilciclopentadienil)titanio y la suspensión fue agitada hasta que el complejo de titanio se disolvió. Se adicionó butiletilmagnesio (0,058 gramos) a la mezcla y la suspensión resultante fue sometida a reflujo durante un periodo de 1 hora. Después de enfriarla a temperatura ambiente, se adicionó tris(pentafluorofenil)boro (0,077 gramos) y la suspensión fue nuevamente agitada durante un periodo de 0,5 horas, después del cual la suspensión fue filtrada, lavada con hexano hasta que

el agente de elución fuese incoloro, y el catalizador soportado resultante fue secado bajo vacío dinámico antes de ser utilizado.

Polimerización en Fase Gaseosa

Un autoclave agitado de lecho fijo de 2,5-L fue cargado con 200 gramos de NaCl seco. La agitación se inició a 300 rpm. El reactor fue presurizado a etileno 0,7 MPa y fue calentado a una temperatura de 70°C. Se introdujo 1-hexeno (3000 ppm) en el reactor. Se adicionaron al reactor aproximadamente 0,5 gramos de sílice tratado con TEA como barredor. En un recipiente aparte, se mezclaron 0,075 gramos de catalizador soportado con 0,5 gramos adicionales de barredor de sílice tratado con TEA. El catalizador y el barredor combinados fueron posteriormente inyectados dentro del reactor. Se mantuvo la presión de etileno en la demanda mientras se alimentaba hexeno al reactor para mantener la concentración deseada. La temperatura del reactor se mantuvo en 70°C por medio de un baño de agua circulante. Después de transcurrido un periodo de 90 minutos, el reactor fue despresurizado, y la sal y el polímero fueron removidos. El polímero fue lavado con cantidades copiosas de agua destilada para remover la sal, fue secado a una temperatura de 50°C, y fue estabilizado por medio de la adición de un antioxidante de fenol (IrganoxTM 1010 de Ciba Geigy Corporation) y un estabilizador de fósforo. El rendimiento fue de 50 gramos de copolímero etileno/hexeno correspondientes a una actividad de 5,0 gramos/g·hr·MPa.

REIVINDICACIONES

1. Se reivindica un soporte para catalizadores funcionalizado que comprende un material de soporte particulado sólido que tiene químicamente enlazados al mismo un grupo ligando que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado.
2. Un soporte para catalizadores funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una estructura química de la fórmula siguiente:

$$\text{So}(\text{D}_d)$$

donde:

So es un material de soporte particulado sólido;

D es un ligando que contiene dieno o alquino, conjugado o no conjugado, unido al soporte particulado sólido y que contiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; y

d es un número positivo que es igual al número de grupos D unidos al sustrato, So.
3. Un soporte para catalizadores funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde el soporte es sílice, y d es seleccionado para proporcionar una concentración de grupos D sobre el sustrato de desde 1×10^{-5} $\mu\text{mole/gramo}$ hasta 1 mmole/gramo; más preferiblemente desde 0,1 $\mu\text{mole/gramo}$ hasta 500 $\mu\text{mole/gramo}$.
4. Un soporte para catalizadores funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 3, donde So posee la funcionalidad a' no iónica del ácido Lewis, de la fórmula $-\text{Me}_m\text{K}_k$, sobre la superficie de los mismos, donde:

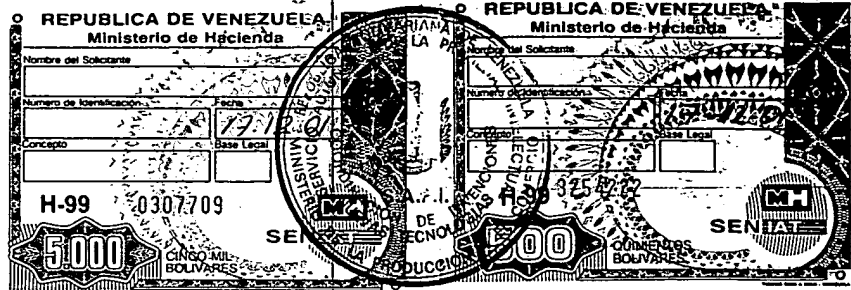
Me, es un metal Grupo 2, 12 o 13; especialmente Al, enlazado al sustrato, So,

K es un grupo ligando aniónico, extraíble o intercambiable; especialmente un grupo hidrocarbilo o halohidrocarbilo grupo de hasta 20 átomos, sin contar el hidrógeno, y

m y k son seleccionados para proporcionar balance de carga.
5. Una composición de catalizadores soportados que comprende el producto de la reacción de:
 - (a) el soporte para catalizadores funcionalizado de la reivindicación 1, y

- (b) un complejo metálico Grupo 3-10 o un complejo metálico de Lantánido que contiene un sustituyente que reacciona con el soporte para catalizadores funcionalizado para, de esta manera, formar una composición de catalizadores soportados que es capaz de ser activada para formar un catalizador de polimerización activo para la polimerización de monómeros polimerizables de adición.
6. Una composición de catalizadores soportados de acuerdo con la reivindicación 5, donde el complejo metálico del Grupo 3-10 contiene al menos un grupo ligando aniónico π -enlazado, el cual es un grupo dienilo, conjugado o no conjugado, cíclico o no cíclico, un grupo alilo, un grupo arilo, o un derivado sustituido de los mismos.
7. Una composición de catalizadores soportados de acuerdo con la reivindicación 6, donde el grupo ligando aniónico π -enlazado es un grupo ciclopentadienilo o un derivado del mismo.
8. Una composición de catalizadores soportados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-7 que adicionalmente comprende un activador capaz de activar el complejo metálico del Grupo 3-10 o de Lantánido para ser catalíticamente activo para la polimerización de monómeros polimerizables de adición.
9. Un proceso de polimerización que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables de adición bajo condiciones de polimerización en fase gaseosa o en suspensión con una composición catalizadora de acuerdo con la Reivindicación 8.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, donde el etileno es polimerizado, opcionalmente con uno o más comonómeros para formar un homopolímero o un copolímero de etileno.





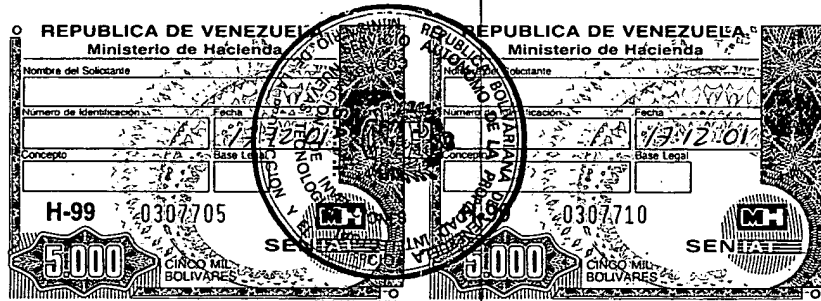
REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
MINISTERIO DE LA PRODUCCION Y EL COMERCIO
SERVICIO AUTONOMO DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
COORDINACION DE INVENCIONES Y NUEVAS TECNOLOGIAS

CARACAS, 17-12-2001 AÑOS:

CERTIFICO: Que la presente Copia Certificada ~~representa~~ es reproducción exacta del documento Original que he tenido a la vista y con el cual he practicado minuciosa confrontación, encontrándolos idénticos en su contenido de lo cual da Fe. Los derechos correspondientes fueron cancelados por planilla N° 343832 y causó los siguientes Impuestos: Certificación Bs. 1880,00 Derechos de Escritura Bs. 1880,00;

Impuestos: Bs. 3760,00.

EL REGISTRADOR



INSCRIPCION: 2200-01

FECHA DE PRESENTACION: 18 de octubre de 2001

TITULO DE LA PATENTE: " SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS
CON DIENO Y COMPOSICIONES DE CATALIZADORES SOPORTADOS"

TIPO DE ESCRITO: SOLICITUD DE COPIA CERTIFICADA



1288-P-1288

Ciudadano-----

Registrador de la Propiedad Intelectual-----

Su Despacho-----

Yo, Karel Bentata, mayor de edad, venezolano, abogado, soltero, de éste domicilio, titular de la Cédula de Identidad No. 9.880.282 y Agente de la Propiedad Industrial No. 2787 (BENTATA ABOGADOS, Torre Las Mercedes, piso 2 , Chuao, Apartado Postal N 67.348, Caracas 1061-A, Teléfono 92.96.20), procediendo en mi carácter de apoderado de la compañía de los Estados Unidos de América THE DOW CHEMICAL COMPANY, domiciliada en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, según consta de Poder Oficial No. 246-96, ante Ud. ocurro para solicitar en nombre de mi mandante se me expida copia certificada de la Memoria Descriptiva y reivindicaciones presentada junto con la solicitud de patente intitulada " SOPORTES PARA CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS CON DIENO Y COMPOSICIONES DE CATALIZADORES SOPORTADOS", inscripción No. 2200 de fecha 18 de octubre de 2001.-----

Todo cuanto a éste escrito se refiera deberá ser enviado a la dirección arriba indicada.-----

Acompaño una hoja sellada.-----

Caracas, 11 de diciembre del 2001.-----

ab/

[Handwritten signature]

